

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-092176

(43)Date of publication of application : 06.04.1999

(51)Int.Cl.

C03C 17/245  
B01J 21/06  
B01J 35/02  
C23C 14/34  
C23C 14/48

(21)Application number : 09-252884

(71)Applicant : BRIDGESTONE CORP

(22)Date of filing : 02.09.1997

(72)Inventor : NOGUCHI TOMOKO  
YOSHIKAWA MASAHIRO

(30)Priority

Priority number : 09211269 Priority date : 22.07.1997 Priority country : JP

## (54) PHOTOCATALYTIC FILM AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a high activity photocatalytic film by doping the surface of a metal oxide film formed by reactive sputtering with metal ions.

SOLUTION: A metal oxide film is formed on a substrate by reactive sputtering using a metallic target in an inert gas contg. an oxygen molecule- contg. gas and the surface of the metal oxide film is doped with metal ions by an ion implantation method to obtain the objective photocatalytic film. The metal oxide film is preferably a titanium dioxide film. The implanted metal ions are preferably ions of Pt, Ni, Cr, Co, Sn, Nb or Ta. The sputtering may be carried out by a known method but an opposite target sputtering method is preferably adopted. The volume ratio between the inert gas and gaseous oxygen from the oxygen molecule-contg. gas is preferably 2:1 to 1:3. About  $\geq 1.3$  W/cm<sup>2</sup> power is supplied to the target.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

16.12.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-92176

(43) 公開日 平成11年(1999) 4月6日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 0 3 C 17/245

C 0 3 C 17/245

A

B 0 1 J 21/06

B 0 1 J 21/06

M

35/02

35/02

J

Z

C 2 3 C 14/34

C 2 3 C 14/34

N

審査請求 未請求 請求項の数10 F D (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平9-252884

(22) 出願日 平成9年(1997) 9月2日

(31) 優先権主張番号 特願平9-211269

(32) 優先日 平9(1997) 7月22日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005278

株式会社ブリヂストン

東京都中央区京橋1丁目10番1号

(72) 発明者 野口 智子

東京都小平市小川東町3-3-6-310

(72) 発明者 吉川 雅人

東京都小平市上水本町3-16-15-102

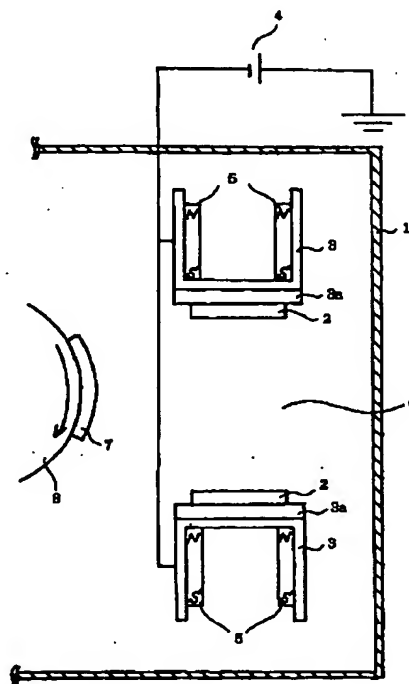
(74) 代理人 弁理士 小島 隆司 (外1名)

(54) 【発明の名称】 光触媒膜及びその作製方法

(57) 【要約】

【解決手段】 酸素分子を有するガスを含有する不活性ガス中で金属ターゲットを用いてリアクティブスパッタリングを行うことによって得られる金属酸化物膜表面に白金、ニッケル、クロム、コバルト、錫、ニオブ、タンタルなどの金属イオンをドーピングしてなることを特徴とする光触媒膜。

【効果】 本発明によれば、高い触媒活性を有する光触媒膜を作製することができる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 酸素分子を有するガスを含有する不活性ガス中で金属ターゲットを用いてリアクティブスパッタリングを行うことによって得られる金属酸化物膜表面に金属イオンをドーピングしてなることを特徴とする光触媒膜。

【請求項 2】 金属イオンが、白金、ニッケル、クロム、コバルト、錫、ニオブ、タンタル、銅、セリウム、鉛、鉄、バナジウム、金、銀、ジルコニウム、ナトリウム、アルミニウム、マグネシウム、カリウム、カルシウム、マンガン、亜鉛、ガリウム、セレン、モリブデン、インジウム、ストロンチウム、テルル、バリウム、タングステン、ビスマス、及びイットリウムから選ばれる 1 種又は 2 種以上である請求項 1 記載の光触媒膜。

【請求項 3】 上記金属酸化物膜を、互いに対向するターゲット間のスパッタ空間の側方に基板を配置し、該基板上にスパッタ膜を形成する対向ターゲット式スパッタリング法にて形成した請求項 1 又は 2 記載の光触媒膜。

【請求項 4】 金属酸化物膜が酸化チタンである請求項 1、2 又は 3 記載の光触媒膜。

【請求項 5】 酸素分子を有するガスを含有する不活性ガス中で金属ターゲットを用いてリアクティブスパッタリングを行って基板上に金属酸化物を形成した後、この金属酸化物膜表面にイオン注入法により金属イオンをドーピングすることを特徴とする光触媒膜の作製方法。

【請求項 6】 金属イオンが、白金、ニッケル、クロム、コバルト、錫、ニオブ、タンタル、銅、セリウム、鉛、鉄、バナジウム、金、銀、ジルコニウム、ナトリウム、アルミニウム、マグネシウム、カリウム、カルシウム、マンガン、亜鉛、ガリウム、セレン、モリブデン、インジウム、ストロンチウム、テルル、バリウム、タングステン、ビスマス、及びイットリウムから選ばれる 1 種又は 2 種以上である請求項 5 記載の方法。

【請求項 7】 上記スパッタリングを、互いに対向するターゲット間のスパッタ空間の側方に基板を配置し、該基板上にスパッタ膜を形成する対向ターゲット式スパッタリング法にて行うようにした請求項 5 又は 6 記載の方法。

【請求項 8】 不活性ガスと酸素分子を有するガスからの酸素ガスとの比率を容量比で 2 : 1 ~ 1 : 3 とした請求項 7 記載の方法。

【請求項 9】 ターゲットに対する投入パワーを 1.3 W/cm<sup>2</sup> 以上とした請求項 7 又は 8 記載の方法。

【請求項 10】 ターゲットがチタンであり、金属酸化物膜が酸化チタンである請求項 7、8 又は 9 記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、水浄化、空気浄化、消臭、油分の分解等に有効に用いられる光触媒膜及

びその作製方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 従来より、TiO<sub>2</sub>、ZnO、WO<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SrTiO<sub>3</sub>等の金属酸化物は光触媒として水浄化、空気浄化、消臭、油分の分解等に広く使用されている。このような光触媒は、通常粉末状で用いられ、例えば浄化、脱臭すべき水などの液体中に攪拌分散させて使用されているが、かかる粉末状の光触媒では使用後に回収することに手間を要し、回収が困難な場合もある。粉末状の光触媒を固定化するために、粉末にバインダーとして樹脂やゴムなどを混ぜて練り、それを基材に塗って数百℃で焼結させる方法もある。しかし、このバインダー固定法の場合、金属酸化物を基材に密着よく担持することが難しく、密着性を上げるためにバインダー量を多くすると触媒効果が弱まり、少ないと密着できない。また、光触媒を基材に膜状に密着させる方法として金属アルコキシド溶液を用いてゲルコーティング膜を形成し、それを数百℃で加熱するゾルーゲル法で得た金属酸化物膜を光触媒に用いることも知られている。しかし、これらバインダー固定法も、ゾルーゲル法も、金属酸化物膜の形成時には高温で加熱する必要があるため、高温耐熱性を有する基材しか用いることができず、使用できる基材が著しく制限される。

【0003】 従って、担持する基材の種類を選ばず、取り扱い性に優れ、触媒効率が良好な光触媒に対する要求が高まっている。

【0004】 そこで、本出願人は、各種基材に密着性よく担持され、バインダーを使用しなくても光触媒効果が得られ、膜状で取り扱い性がよく回収等を容易に行うことができ、低温で成膜できる光触媒を先に提案している（特開平 8-309204 号公報）。そして、この光触媒を低温で成膜する方法として、酸素分子を有するガスと不活性ガスとの存在下において金属ターゲットを用いるマグネトロンスパッタリングを採用することを開示している。

【0005】 しかし、上記方法で得られる光触媒膜は良好な触媒効率を有しているが、更に高活性の光触媒膜が要望されている。

## 【0006】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】 本発明者は、上記要望を達成し、より高活性の光触媒膜につき鋭意検討を行った結果、スパッタリング法により得られた酸化チタン等の金属酸化物膜（光触媒膜）に対し、イオン注入法により白金、ニッケル、クロム、コバルト、錫、ニオブ、タンタルなどの金属イオンを注入、ドーピングする場合、イオン加速電圧を中程度にすることにより、金属イオンを酸化チタン等の金属酸化物表面近傍に注入でき、それにより触媒活性が向上することを知見した。

【0007】なお、金属イオンは高加速電圧で注入すると、金属酸化物膜の表面より少し深いところに注入され、可視光吸収化が可能となる。ゾルゲル法で作製した光触媒膜に対して、イオン注入法で可視光吸収化を行った例は公知であるが、触媒活性の向上化を行った例はない。

【0008】また、スパッタリング法として、特に対向ターゲット式スパッタリング法により光触媒膜、特に酸化チタン膜を作製すること、この場合、好ましくは不活性ガスと酸素分子を有するガスからの酸素ガスとの容量比を2:1~1:3としてスパッタリングを行うこと、更に好ましくはターゲットに対する投入パワーを高くして成膜することが高活性化の点で有効であることを知見した。

【0009】即ち、対向ターゲット式スパッタリング法は、特公昭62-56575号、同63-20304号、特公平3-1810号公報等で公知の手法であり、対向ターゲット式スパッタリング法で垂直磁気記録薄膜などを成膜している。そして、この方法によれば、結晶性の良好な膜を形成し得ることが記載されている。

【0010】ところで、触媒活性が高い酸化チタン膜を得るためにはアナターゼ型の結晶系がリッチである必要があるが、酸化チタンの成膜に当たり、種々の方法で結晶性の高い薄膜を形成することはできるものの、得られた結晶系はルチル型のものが多いため、光触媒効果が低いものである。ところが、対向ターゲット式スパッタリング法により酸化チタンを成膜した場合、低温でアナターゼリッチの光触媒膜を作製することができ、特にアルゴンガスと酸素ガスとの比率を上記の比率とすることにより、アナターゼ型結晶がよりリッチな光触媒膜を形成し得ること、また、投入パワーを高くすることで膜質を粗くし、表面積を大きくすることができるので、触媒活性をより高くし得ることを知見し、本発明をなすに至ったものである。

【0011】従って、本発明は下記光触媒膜及びその作製方法を提供する。

請求項1：酸素分子を有するガスを含有する不活性ガス中で金属ターゲットを用いてリアクティブスパッタリングを行うことによって得られる金属酸化物膜表面に金属イオンをドーピングしてなることを特徴とする光触媒膜。

請求項2：金属イオンが、白金、ニッケル、クロム、コバルト、錫、ニオブ、タンタル、銅、セリウム、鉛、鉄、バナジウム、金、銀、ジルコニウム、ナトリウム、アルミニウム、マグネシウム、カリウム、カルシウム、マンガン、亜鉛、ガリウム、セレン、モリブデン、インジウム、ストロンチウム、テルル、バリウム、タングステン、ビスマス、及びイットリウムから選ばれる1種又は2種以上である請求項1記載の光触媒膜。

請求項3：上記金属酸化物膜を、互いに対向するターゲ

ット間のスパッタ空間の側方に基板を配置し、該基板上にスパッタ膜を形成する対向ターゲット式スパッタリング法にて形成した請求項1又は2記載の光触媒膜。

請求項4：金属酸化物膜が酸化チタンである請求項1、2又は3記載の光触媒膜。

請求項5：酸素分子を有するガスを含有する不活性ガス中で金属ターゲットを用いてリアクティブスパッタリングを行って基板上に金属酸化物を形成した後、この金属酸化物膜表面にイオン注入法により金属イオンをドーピングすることを特徴とする光触媒膜の作製方法。

請求項6：金属イオンが、白金、ニッケル、クロム、コバルト、錫、ニオブ、タンタル、銅、セリウム、鉛、鉄、バナジウム、金、銀、ジルコニウム、ナトリウム、アルミニウム、マグネシウム、カリウム、カルシウム、マンガン、亜鉛、ガリウム、セレン、モリブデン、インジウム、ストロンチウム、テルル、バリウム、タングステン、ビスマス、及びイットリウムから選ばれる1種又は2種以上である請求項5記載の方法。

請求項7：上記スパッタリングを、互いに対向するターゲット間のスパッタ空間の側方に基板を配置し、該基板上にスパッタ膜を形成する対向ターゲット式スパッタリング法にて行うようにした請求項5又は6記載の方法。

請求項8：不活性ガスと酸素分子を有するガスからの酸素ガスとの比率を容量比で2:1~1:3とした請求項7記載の方法。

請求項9：ターゲットに対する投入パワーを1.3W/cm<sup>2</sup>以上とした請求項7又は8記載の方法。

請求項10：ターゲットがチタンであり、金属酸化物膜が酸化チタンである請求項7、8又は9記載の方法。

【0012】以下、本発明につき更に詳しく説明する。本発明の光触媒膜は、上述したように、酸素分子を有するガスを含有する不活性ガス中で金属ターゲットを用いてリアクティブスパッタリングを行うことにより形成された金属酸化物膜表面（光触媒膜表面）にイオン注入法にて金属イオンを注入したものである。

【0013】ここで、スパッタリングは公知の方法にて行うことができ、通常のマグネトロンスパッタリング法等にて形成することができるが、特に対向ターゲット式スパッタリング法を採用することが好ましい。

【0014】この対向ターゲット式スパッタリング装置としては、公知の装置を用いることができ、例えば図1に示す装置を使用し得る。即ち、図1において、1は内部を脱気真空可能な装置本体で、この装置本体1内に一対の金属ターゲット2、2が互いに所定間隔離間対向して配置されたものである。これらターゲット2、2は、それぞれ支持部3a、3aを有するホルド3、3に保持され、これらホルド3、3を介して直流電源（スパッタ電源）4の陰極に接続されていると共に、上記ターゲット2、2の背後に磁石5、5が互いに異なる磁極が対向するように配置され、上記ターゲット2、2間のス

パッタ空間6にターゲット2、2に対して垂直方向の磁界が発生するようになっている。そして、上記スパッタ空間の側方には、スパッタ膜を形成すべき基板7が配置されたものである。なお、8は基板7を所定方向に移動可能に支持する支持部材である。

【0015】上記のような装置を用いてスパッタリングを行い、基板上に光触媒膜を形成するに際し、使用する金属ターゲットとしては、光触媒作用を有する金属酸化物 $MeO_x$  ( $Me$ はAl, Co, Cu, Fe, In, Mg, Sn, Ti, Zn等の金属を示し、 $x$ は金属の種類によって異なるが、0~10、好ましくは0~5の範囲の正数であり、 $x$ は必ずしも金属の価数に相当していなくてもよい)を得るための金属酸化物に対応した金属が選定されるが、特に酸化チタン膜を形成するチタンが好ましい。

【0016】また、上記スパッタリングを行う上で真空度は0.1~100mTorr、特に1~30mTorrとした後、不活性ガスと酸素分子を有するガスが導入される。ここで、上記スパッタ空間に供給される酸素分子を有するガス(酸化性ガス)としては、公知のガスを使用することができ、具体的には、酸素、オゾン、空気、水等が挙げられ、通常は酸素が用いられる。また、不活性ガスとしては、ヘリウム、アルゴンなどを用いることができ、特に工業的に安価なアルゴンが好適に使用し得る。

【0017】この場合、不活性ガスと酸素分子を有するガスとは、不活性ガスと酸素ガスとの比率が2:1~1:3、特に1.5:1~1:2(容量比)となるように導入することが好ましい。これにより酸化チタンを成膜する場合は高活性のアナターゼ型リッチの酸化チタン結晶を形成し得る。上記比率を逸脱すると、ルチル型結晶が多くなるおそれがある。なお、上記ガスの流量は、チャンバーの大きさ、カソードの数などにより適宜選定されるが、不活性ガスと酸素分子を有するガスとの合計量で、通常2~1000cc/min程度である。

【0018】投入電力も適宜選定されるが、高い投入電力とすることが好ましく、例えば2枚の直径100mmのターゲットを用いた場合、400ワット以上、特に800ワット以上とすることが推奨され、この場合、ターゲット面積当りのエネルギー量を1.3W/cm<sup>2</sup>以上、好ましくは2.6W/cm<sup>2</sup>以上、特に5.1W/cm<sup>2</sup>以上とすることが推奨され、これにより得られる光触媒膜の膜質を粗くすると共に、表面積を大きくできるので、光触媒膜の性能を更に向上させることができる。この場合、供給電力が400ワット未満、ターゲット面積当りのエネルギー量が1.3W/cm<sup>2</sup>未満であると、活性の高い光触媒膜を得ることができなくなる場合がある。

【0019】なお、電源は、図示の例では直流電流であるが、これに限られず、例えば高周波電源等を使用する

ことができ、また装置の構成も図示の例に限定されるものではない。

【0020】更に、スパッタリングのその他の条件は公知の条件でよく、例えばスパッタリング時の圧力は1mTorr~1Torrとし得、金属酸化物膜(光触媒膜)が形成される基板の種類、金属酸化物膜の膜厚なども適宜選定される。

【0021】上記金属酸化物膜表面に金属イオンを注入させる場合のイオン注入方法、イオン注入装置としては、公知の方法、装置を用いることができ、注入条件も公知の条件とし得るが、イオン加速電圧は10~100keV程度とし、イオン注入量を $1 \times 10^{15} \sim 1 \times 10^{18}$ 個/cm<sup>2</sup>程度とすることが好ましい。

【0022】この場合、注入金属イオンとしては、白金、ニッケル、クロム、コバルト、錫、ニオブ、タンタル、銅、セリウム、鉛、鉄、バナジウム、金、銀、ジルコニウム、ナトリウム、アルミニウム、マグネシウム、カリウム、カルシウム、マンガン、亜鉛、ガリウム、セレン、モリブデン、インジウム、ストロンチウム、テルル、バリウム、タングステン、ビスマス、及びイットリウムから選ばれる1種又は2種以上とすることができ、中でも白金、ニッケル、クロム、コバルト、錫、ニオブ、タンタルが好ましい。

【0023】以上のようにして得られる金属酸化物膜からなる光触媒膜は、公知の光触媒膜と同様にして使用することができ、例えばこの光触媒膜に光を照射することによって光触媒が励起し、殺菌、脱臭等の作用を発揮するもので、水浄化、空気浄化、消臭、油分の分解などに用いることができる。

【0024】

【発明の効果】本発明によれば、高い触媒活性を有する光触媒膜を作製することができる。

【0025】

【実施例】以下、実施例と比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

【0026】〔実施例1、比較例1〕図1に示すような対向ターゲット式スパッタリング装置を使用し、基材として5×5cm<sup>2</sup>のガラス板を用い、金属ターゲットとして直径100mmのチタンターゲットをそれぞれ配置し、酸素ガス5cc/min、アルゴンガス5cc/minを供給した後、装置本体内圧力を5mTorrとし、供給電力3kW、60分間の条件下で成膜を行い、厚さ3000Åの酸化チタン膜を得た。

【0027】この酸化チタン膜の表面近傍にPtイオンをイオン注入装置によりイオン加速電圧70keVでイオン注入量 $1 \times 10^{17}$ 個/cm<sup>2</sup>注入した。

【0028】比較例としては、上記イオン注入を行わない以外は上記と同様にしてガラス板上に酸化チタン膜を形成した。

【0029】これらの光触媒体を22mlアマランス（赤色顔料）溶液（3mg/l）中に浸し、250W超高压水銀灯（300nm以下カット）を照射して、その濃度変化をUV-可視光度計で測定し、アマランスの分

解率を求めた。結果を表1に示す。

【0030】

【表1】

	UV照射20分後のアマランス分解率 (%)
実施例1 (Pt注入TiO <sub>2</sub> )	95.5
比較例1 (TiO <sub>2</sub> のみ)	48.2

【0031】【実施例2、比較例2】5×5cm<sup>2</sup>のステンレス板を用いる以外は実施例1と同様にして酸化チタン膜を形成し、次いでその表面近傍にNiイオンをイオン注入装置によりイオン加速電圧60keVでイオン注入量2×10<sup>17</sup>個/cm<sup>2</sup>注入した。

記実施例と同様にしてステンレス板上に酸化チタン膜を形成した。

【0033】次に、実施例1と同様にしてアマランスの分解率を求めた。結果を表2に示す。

【0034】

【表2】

	UV照射20分後のアマランス分解率 (%)
実施例2 (Ni注入TiO <sub>2</sub> )	90.3
比較例2 (TiO <sub>2</sub> のみ)	56.4

【0035】以上の結果より、本発明法によれば、光触媒活性の非常に高い薄膜を形成し得ることが認められた。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施に用いる対向ターゲット式スパッタリング装置の一例を示す概略図である。

【符号の説明】

1 装置本体

2 金属ターゲット

3 ホールド

3a 支持部

4 直流電源

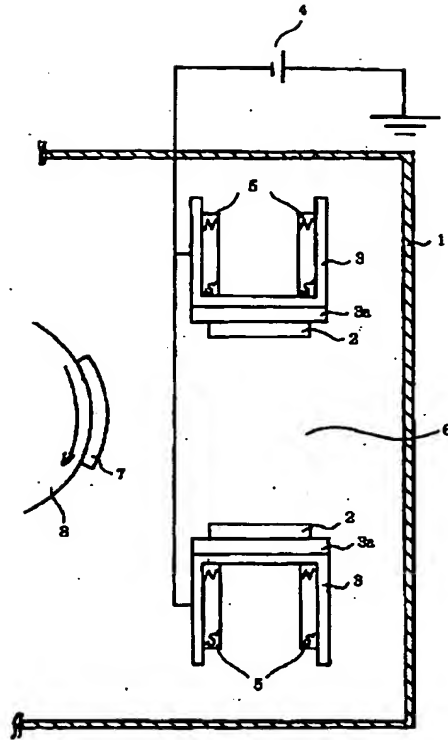
5 磁石

6 スパッタ空間

7 基板

8 支持部材

【図 1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

C 2 3 C 14/48

識別記号

F I

C 2 3 C 14/48

Z